

## FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

**Patent number:** JP58069213  
**Publication date:** 1983-04-25  
**Inventor:** NAKAGAWA TSUNEO; YAMAGUCHI SADAMITSU;  
AMANO TOSHIHIKO; ASANO KOUZOU  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08F214/26  
- **european:**  
**Application number:** JP19810150418 19810921  
**Priority number(s):** JP19810150418 19810921

**Also published as:**

-  EP0075312 (A2)
-  US4546157 (A1)
-  EP0075312 (A3)
-  EP0075312 (B1)

Abstract not available for JP58069213

Abstract of corresponding document: **US4546157**

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) from 95.8 to 80% by weight of tetrafluoroethylene, (b) from 4 to 14% by weight of hexafluoropropene, and (c) from 0.2 to 6% by weight of perfluorovinyl ether of the formula: (I) wherein n is an integer of 1 to 4, and m is an integer of 0 to 3, and having excellent stress crack resistance when formed into a molded article.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

# JP58069213

## Publication Title:

Fluorine-containing copolymer

## Abstract:

A fluorine-containing copolymer comprising monomeric units of (a) from 95.8 to 80% by weight of tetrafluoroethylene, (b) from 4 to 14% by weight of hexafluoropropene, and (c) from 0.2 to 6% by weight of perfluorovinyl ether of the formula: (I) wherein n is an integer of 1 to 4, and m is an integer of 0 to 3, and having excellent stress crack resistance when formed into a molded article.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭58-69213

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 F 214/26  
 // (C 08 F 214/26  
 214/28  
 216/14 )

識別記号 庁内整理番号  
 7342-4 J  
 7342-4 J

⑮ 公開 昭和58年(1983)4月25日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯ 含フッ素共重合体

⑰ 特 願 昭56-150418  
 ⑰ 出 願 昭56(1981)9月21日  
 ⑰ 発明者 中川恒夫  
 茨木市山手台5-10-11  
 ⑰ 発明者 山口貞充  
 吹田市山田南29-2-617

⑰ 発明者 天野俊彦  
 摂津市一津屋2-21-21  
 ⑰ 発明者 浅野興三  
 茨木市北春日丘4丁目5番13号  
 ⑰ 出願人 ダイキン工業株式会社  
 大阪市北区梅田1丁目12番39号  
 新阪急ビル  
 ⑰ 代理人 弁理士 青山葆 外2名

明細書

1. 発明の名称

含フッ素共重合体

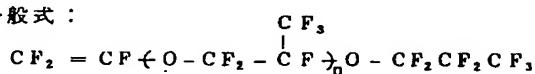
2. 特許請求の範囲

1. (a) テトラフルオロエチレン95.8~80重量%、

(b) ヘキサフルオロプロベン4~14重量%、

および

(c) 一般式：



[式中、nは1~4の数を表わす。]

で示されるバーフルオロビニルエーテル0.2~6重量%の各共重合体単位から成ることを特徴とする含フッ素共重合体。

2. テトラフルオロエチレン94.5~83重量%、ヘキサフルオロプロベン5~13重量%およびバーフルオロビニルエーテル0.5~4重量%である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体。

3. 一般式中のnが1~2の数である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、含フッ素共重合体に関し、更に詳しくはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロベンおよび特定のバーフルオロビニルエーテルの共重合単位から成る新規含フッ素共重合体に関する。

従来、テトラフルオロエチレン(以下、T F Eといふ。)とヘキサフルオロプロベン(以下、H F Pといふ。)の共重合体(以下、F E P共重合体といふ。)は、溶融押出し可能なフッ素樹脂として知られている(米国特許第2,549,935号および第2,598,288号参照)。しかし、F E P共重合体は、耐熱性、耐候性、耐化学薬品性について優れているが、耐ストレスクラック性が劣る。これを補うためには溶融粘度を大きくする必要があるが、溶融粘度を大きくすると溶融成形性が劣るので著しく不利である。

この様なF E P共重合体の欠点を改良するため、T F EおよびH F Pを第3の単量体としてバーフルオロアルキルビニルエーテル[ $CF_2 = CF -$

とを見い出し本発明を完成するに至つた。

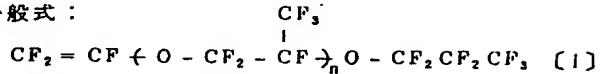
すなわち、本発明の要旨は、

(a) テトラフルオロエチレン 95.8~80 重量%、

(b) ヘキサフルオロプロベン 4~14 重量%、

および

(c) 一般式：



[式中、nは1~4の数を表わす。]

で示されるバーフルオロビニルエーテル 0.2~6 重量%の各共重合体単位から成ることを特徴とする含フッ素共重合体に存する。

しかし、本発明の含フッ素共重合体によれば、これから得られる成形品の耐ストレスクラック性が著しく良好となる。たとえば、前記 FEP 共重合体の場合には分子量（または溶融粘度）を低下させると耐ストレスクラック性が低下し、特に溶融粘度が  $4 \times 10^4$  ポイズ以下ではその傾向が著しいのに対し、本発明の含フッ素共重合体ではこの様な耐ストレスクラック性の低下はほとんど見られず、溶融粘度が  $1 \times 10^4$  ポイズ程度であつ

本発明者らは、FEP 共重合体の有する前記欠点を経済的に有利に改善するために鋭意研究を重ねた結果、第3单量体として、側鎖がある程度長く、耐熱性がよく、かつ共重合性の優れた特定のバーフルオロビニルエーテルを用いることにより耐ストレスクラック性がよく、成形性が優れ、かつ経済的に有利な含フッ素共重合体が得られるこ

とも優れた耐ストレスクラック性を示す。

本発明の含フッ素共重合体の一成分であるバーフルオロビニルエーテル [1] は、たとえば特公昭 39-21228 号公報に開示されており、また該单量体と他のフルオロオレフィンとの共重合については特公昭 42-18840 号公報に開示されているが、本発明に係る特定の含フッ素共重合体およびその特徴については全く知られていない。

バーフルオロビニルエーテル [1] は、たとえば前記特公昭 39-21228 号公報に記載の方法により容易に製造することができる。

本発明の含フッ素共重合体は、塊状、溶液、懸濁および乳化重合のいずれの方法によつても調製することができる。重合反応は、一般に重合開始剤によつて開始する。重合開始剤としては、生成した共重合体の熱的性質を損なわないものであれば、いずれも使用可能であり、たとえば高度にフッ素化されたバーオキサイド類で ( $R_1 COO$ )<sub>2</sub> (ここで  $R_1$  はバーフルオロアルキル基、 $\alpha$ -ヒドロバーフルオロアルキル基またはバーコロフル

オロアルキル基を表わす) で示されるジアシルバーオキサイドが好ましく使用される。

反応单量体間の接触をよくするために反応溶媒を用いることができ、好適なものとして 1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、バーフルオロシクロブタン、HFP ダイマーなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、ジフェニル、シクロヘキサン、水、酢酸、アセトニトリルなどが例示される。

共重合反応は、通常ラジカル重合反応において用いられる連鎖移動剤（たとえばイソパラフィン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカブタン、ジエチルエーテル、アルコールなど）を添加することにより好ましく実施することができる。さらに、必要に応じて安定剤（たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、pH 調整剤（たとえばリン酸-リン酸塩、ホウ酸-ホウ酸塩などの緩衝剤）を用いることもできる。

その他の重合条件、たとえば反応温度、反応圧力は、特に制限されることなく、T F E と H F P の共重合に際して従来採用されてきた条件をそのまま適用することができる。通常、反応温度としては 10~50°C、好ましくは 20~40°C、より好ましくは室温付近の温度が採用され、反応圧力としては 5~25 kg/cm<sup>2</sup>、通常単量体の自生圧力が採用される。

各単量体の割合は、上記の通り、T F E 9.5~8.0 重量%、H F P 4~1.4 重量% およびバーフルオロビニルエーテル [1] 0.2~6 重量% であり、好ましくは T F E 9.4~8.8 重量%、H F P 5~1.8 重量% およびバーフルオロビニルエーテル [1] 0.5~4 重量% である。バーフルオロビニルエーテルの割合が 0.2 重量% 以下では目的とする耐ストレッサック性が改良されず、F E P 共重合体の前記問題点を解決することができず、また 6 重量% 以上になると共重合体の融点が著しく低下して好ましくない。

次に実施例、比較例および応用例を示し、本発

明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例に示す共重合体の物性値は、以下の測定方法により測定した。

#### 共重合体組成

共重合体中のバーフルオロビニルエーテルおよび H F P の含有量は、350°C で加熱成形した厚さ 0.05 ± 0.01 mm および 0.10 ± 0.01 mm のフィルムを用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、算出した（赤外線吸収スペクトル測定機として島津製作所製 IR-440 使用）。

共重合体中のバーフルオロビニルエーテルに基づく特性吸収は 998 cm<sup>-1</sup> および 1340 cm<sup>-1</sup> であるが、998 cm<sup>-1</sup> の吸収は H F P に基づく特性吸収である 980 cm<sup>-1</sup> に近接するため重なる。そこで共重合体中の n = 1 であるバーフルオロビニルエーテル（以下、n = 1 VE という。）の含有量は、厚さ 0.10 mm のフィルムの測定から 1340 cm<sup>-1</sup> の波数における吸光度と 2350 cm<sup>-1</sup> の波数における吸光度より下式に基づいて算出した。

$$n = 1 \text{ VE (重量\%)} = 2.4 \times \frac{D_{1340 \text{ cm}^{-1}}}{D_{2350 \text{ cm}^{-1}}}$$

（ここで D<sub>1340 cm<sup>-1</sup></sub> は 1340 cm<sup>-1</sup> の波数の吸光度、D<sub>2350 cm<sup>-1</sup></sub> は 2350 cm<sup>-1</sup> の波数の吸光度である。）。

H F P の含有量は、厚さ 0.05 mm のフィルムを測定し、980 cm<sup>-1</sup> の波数の吸光度から n = 1 VE 含量を補正した次式に基づいて算出した。

$$H F P (\text{重量\%}) = 3.2 \left[ \frac{D_{982 \text{ cm}^{-1}}}{D_{2350 \text{ cm}^{-1}}} - 0.25 \times n = 1 \text{ VE (重量\%)} \right]$$

T F E / H F P / C F<sub>2</sub> = C F - O - C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>3</sub>、（以下、n = 0 VE という。）共重合体については、n = 1 VE の場合と同様に赤外線吸収スペクトルから次式により算出した。

$$n = 0 \text{ VE (重量\%)} = 3.75 \times \frac{D_{1340 \text{ cm}^{-1}}}{D_{2350 \text{ cm}^{-1}}}$$

（フィルムの厚さ 0.10 mm）

$$H F P (\text{重量\%}) = 3.2 \left[ \frac{D_{982 \text{ cm}^{-1}}}{D_{2350 \text{ cm}^{-1}}} - 0.13 \times n = 0 \text{ VE (重量\%)} \right]$$

（フィルムの厚さ 0.05 mm）

#### (b) 非溶融粘度

島津製作所製高化式フローテスターを用い、共重合体を内径 9.5 mm のシリンドラーに装填し、温度 380°C で 5 分間保つた後、7 kg のピストン荷重下に内径 2.1 mm、長さ 8 mm のオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度 (g/分) で 53150 を割った値を比溶融粘度として求めた。

#### (c) 融点

バーキンエルマー製 D S C II 型を用い、昇温速度 10°C/分で室温から昇温し、融解曲線の最大値を融点とした。

#### 実施例 1

水 1000 部（重量部、以下同様）を収容できる攪拌機付ガラス製オートクレーブに、脱ミネラル、脱空気した純水 260 部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、これを排除し、ここにまず n = 1 VE (n = 1 のバーフルオロビニルエーテル [1]) 10 部、次いで H F P 260 部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を 25°C に調節した。次いで T F E

：HFP 1.0 3 重量%、n-1VE 0.7 重量%。

融点 274°C。比溶融粘度  $2.4 \times 10^4$  ポイズ。

### 実施例 3

水 30 部を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレーブに脱ミネラル、脱空気した純水 10 部および炭酸水素ナトリウム 0.1 部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、これを排除し、ここにまず n-1VE 0.36 部、次いで HFP 10 部を圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を 24°C に調節した。次いで TFE を圧入して圧力を  $8.4 \text{ kg/cm}^2$  に保つた。ここへ開始剤として DHP 0.05 部を加えると、反応は直ちに始まつた。反応中、TFE を追加圧入してオートクレーブ内の圧力を  $8.4 \text{ kg/cm}^2$  に保つた。反応開始から 6、11、16、21 および 21 時間後に、DHP 0.005 部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から 3、8、15 および 26 時間後に連鎖移動剤としてメタノール 0.11 部をそれぞれ添加した。反応を 38 時間行つた後、未反応单量体およ

### 実施例 2

n-1VE 4 部およびメタノール 17 部を用い、反応時間を 8.5 時間とする以外は実施例 1 と同様の手段を繰り返して共重合体 6.2 部を得た。組成

び粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120°C で 24 時間乾燥して共重合体 8.5 部を得た。組成：HFP 1.1.3 重量%、n-1VE 2.0 重量%。融点 265°C。比溶融粘度  $1.6 \times 10^4$  ポイズ。

### 実施例 4

開始剤として DHP を反応開始時に 0.03 部および反応開始から 6、11 ならびに 16 時間後に 0.003 部添加し、反応開始から 2、11 および 15 時間後にメタノール 0.1 部を添加し、反応時間を 28 時間とする以外は実施例 3 と同様の手順を繰り返して共重合体 4.3 部を得た。組成：HFP 1.1.2 重量%、n-1VE 2.2 重量%。融点 269°C。比溶融粘度  $4.4 \times 10^4$  ポイズ。

### 実施例 5

n-1VE を 0.12 部用い、開始剤として DHP を反応開始時に 0.03 部および反応開始から 6、11、16 ならびに 21 時間後に 0.003 部添加し、メタノールを反応開始から 3、14 および 22 時間後に 0.11 部添加し、反応時間を 24 時間とす

る以外は実施例 3 と同様の手順を繰り返して共重合体 4.4 部を得た。組成 HFP 1.0.7 重量%、n-1VE 0.9 重量%。融点 265°C。比溶融粘度  $5.5 \times 10^4$  ポイズ。

### 実施例 6

n-1VE の代りに  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{O})\text{OCF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$  (以下、n-2VE という。) 10 部を用い、メタノール 5.3 部を添加し、反応時間を 7.8 時間とする以外は実施例 1 と同様の手順を繰り返して共重合体 6.4.5 部を得た。融点 266°C。比溶融粘度  $2.4 \times 10^4$  ポイズ。

### 実施例 7

n-2VE 4 部およびメタノール 5.3 部を用い、反応時間を 8.5 時間とする以外は実施例 1 と同様の手順を繰り返して共重合体 7.1.3 部を得た。融点 268°C。比溶融粘度  $2.1 \times 10^4$  ポイズ。

### 比較例 1～3

第 1 表に示すバーフルオロビニルエーテル (比較例 1 では用いず) を用い、同表に示す量でアルコールを添加し、反応時間を同表に示す時間とす

る以外は実施例1と同様の手順を繰り返して同表に示す量の共重合体を得た。得られた共重合体の組成、融点および比溶融粘度を同じく第1表に示す。

( 以 下 余 白 )

第1表

比 較 例	共重合体				融点 (℃)	比溶融粘度 (ボイズ)
	重合時間 (hr)	得量 (部)	組成 (重量%)	溶融粘度 HFP ビニルオロ ビニルエーテル		
1	—	3.5	6.3 64 1.81	—	264	5.4 × 10 <sup>4</sup>
2	n-VE <sup>1)</sup>	1.05	1.00 8.5 98	2.6	267	2.6 × 10 <sup>4</sup>
3	n-VE <sup>1)</sup>	4.0	1.00 1.03 74	9.8 1.2	276	1.8 × 10 <sup>4</sup>

注: 1) CF<sub>2</sub> = CF - O - CF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

この様にして得られた共重合体の耐ストレスクラック性能を次の様な苛酷な測定法により評価した。

#### テストピースの作成

80%の金型にアルミニウム箔をひき、共重合体35%を入れ、上からアルミニウム箔で覆つて共重合体をサンドイッチ状にする。この様にして共重合体を入れた金型を880℃に加熱したヒートプレスに25分間保持した後、45kg/cm<sup>2</sup>の圧で2分間加圧する。その後直ちに50kg/cm<sup>2</sup>の圧で加圧しながら水冷して厚さ2mmのシートを得る。得られたシートをJIS K 6801の1号ダンベル型で打ち抜き、テストピースの中心に長軸に対して垂直に幅5mm、深さ0.4mmのノッチをつけて耐ストレスクラック測定用テストピースとする。

#### 耐ストレスクラック測定

引張り試験機(新興通信株式会社製TOM-500)を用い、これに付属した恒温槽を200℃に保持し、テストピースを該試験機のチャックに

装着する。10分後、クロスヘッド速度5mm/分で8.9kg/cm<sup>2</sup>の応力まで到達させる。この状態で保持し、応力緩和により低下した応力を8分ごとに8.9kg/cm<sup>2</sup>に戻す。この様にしてテストピースが破断するまでに要する時間を測定する。

実施例2、比較例1および比較例3で得た共重合体を用いて上述の手順に従い耐ストレスクラック性を測定した。

比較例1の共重合体は比溶融粘度が高いにもかかわらず、わずかクロスヘッド始動時から4分で破断し、比較例3の共重合体は10分で破断した。一方実施例2の共重合体では60分以上破断しなかつた。

第2表

重合体	破断時間(分)
実施例2	> 60
比較例1	4
比較例3	10

実施例1および比較例2の共重合体から作成したテストピースを上記と同様にチャックに装着し、

10分後、クロスヘッド速度5mm/分で29.4kg/cmの応力まで到達させた。この状態で保持し、応力緩和により低下した応力を8分ごとに29.4kg/cmに戻した。

破断時間は、比較例2の共重合体では34分であり、実施例1の共重合体では比溶融粘度が比較例2のものより低いにもかかわらず、47分と長かつた。

第3表

重合体	破断時間(分)
実施例1	47
比較例2	34

## 応用例

各実施例および比較例で得た共重合体を直径約3.0mm×長さ約8.0mmのペレットにし、下記の条件で電線被覆押出機により電線(径0.40mm)を被覆し、最高被覆速度および被覆電線の物性を測定した。

## 電線被覆押出機

シリンドー径 30mm

スクリュー L/D 22

圧縮比 2.74

ダイチップの径 4mm×7mm

シリンドーの温度

後部 360°C

中部 390°C

前部 400°C

アダプター温度 400°C

ダイヘッド温度 410°C

ダイチップ温度 410°C

引落し率は約100として被覆電線を得た。結果を第2表に示す。

第2表

	共重合体	最高被覆速度 (mm/分)	被覆厚み (mm)	T.S.(kg/mm)	引張強さ εU(%)
応用例1	実施例5	55	0.15	2.99	428
" 2	" 4	75	0.18	3.66	501
" 8	" 3	200	0.16	3.68	556
比較応用例1	比較例2	45	0.15	2.85	454

## 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和57年 3月 8日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第 150418号

## 2. 発明の名称

含フッ素共重合体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

## 4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 井理士(6214) 青山 葵 ほか 2名

## 5. 補正命令の日付 (自発)

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄中、次の箇所を



## 7. 補正の内容

明細書の発明の詳細を説明の欄中、次の箇所を補正します。

(1) 10頁1行、「非溶融」とあるを「比溶融」と訂正。

(2) 18頁5行、「測定する」とあるを「測定し、3回測定した平均値を測定値とする(以下同様)」と訂正。

以上

## 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和57年12月

12月

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第150418号

## 2. 発明の名称

含フッ素共重合体

以 上

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号

新阪急ビル

名称 (28.5) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

## 4. 代理 人

元541

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士 (6214) 青山 葵 (ほか2名)

## 5. 補正命令の日付: (自 発)

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を  
補正します。

(1) 10頁3行、「9.5」を「11.3」と訂正。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**